

El nitrógeno, el Fósforo y el Carbono

Saúl Holguín Quiñones
J. M. Daniel Estrada Guerrero



#213077
C.B.2894013

El nitrógeno, el Fósforo y el Carbono

Saúl Holguín Quiñones
J. M. Daniel Estrada Guerrero

 **AZCAPOTZALCO**
COSEI BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Ciudad de México

Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

2894013

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Mtro. Víctor Manuel Sosa Godínez

SECRETARIO

Mtro. Cristian Eduardo Leriche Guzmán

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Mtra. María Aguirre Tamez

COORDINADORA DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DCG Ma. Teresa Olalde Ramos

JEFA DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

DCG Silvia Guzmán Bofill

ISBN: 970-654-848-3

© **UAM-Azcapotzalco**

Saúl Holguín Quiñones

J. M. Daniel Estrada Guerrero

Corrección:

Marisela Juárez Capistrán

Ilustración de portada:

Consuelo Quiroz Reyes

Diseño de Portada:

Modesto Serrano Ramírez

Sección de producción

y distribución editoriales

Tel. 5318-9222 / 9223

Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

Av. San Pablo 180

Col. Reynosa Tamaulipas

Delegación Azcapotzalco

C.P. 02200

México, D.F.

1a. edición, 1995

2a. edición, 2001

2a. reimpresión, 2004

Impreso en México

Índice

Introducción

Nitrógeno	5
1. Generalidades	9
2. Obtención	13
3. Propiedades químicas	14
4. Oxidos, oxiácidos y sales	16
4.1 el óxido de nitrógeno (I)	16
4.2 el óxido de nitrógeno (II)	19
4.3 el óxido de nitrógeno (III)	20
4.4 el óxido de nitrógeno (IV)	21
4.5 el óxido de nitrógeno (V)	22
5. Amoníaco y su producción en la industria	23
6. Producción de ácido nítrico en la industria	27
7. Ejercicios	30
Fósforo	33
1. Generalidades	35
2. Obtención	39
3. Propiedades químicas	40
4. Oxidos y oxiácidos	42
4.1 Oxidos	42
4.2 Acidos fosforosos y sus sales	43
4.3 Acidos fosfóricos y sus sales	45
5. Abonos fosfatados	47
6. Ejercicios	49
Carbono	51
1. Generalidades	53
2. Propiedades químicas	55
3. El bióxido de carbono y los carbonatos	57
4. El monóxido de carbono	60
5. Otros óxidos del carbono	63
6. Compuestos de carbono y nitrógeno	63
7. Tetrahalogenuros de carbono	67
8. Carburos	67
9. Ejercicios	70
Bibliografía	72

Introducción

El campo de estudio de la química inorgánica es vasto y atractivo. ¿Quién, al visitar un museo de historia natural o de geología no ha sentido la innata atracción de indagar qué hay escondido, cuál es el secreto que guardan tan celosamente todas esas rocas y cristales de formas caprichosas, enigmáticas y de una belleza a veces indescriptible?.

Pues bien, resulta que el estudioso de la química inorgánica no sólo descubre muchos de esos enigmas, sino que aprovecha su conocimiento beneficiándose de esa enorme riqueza natural a través de procesos industriales tales como la industria del vidrio, la de los ácidos sulfúrico, fosfórico y nítrico, de la sosa, la de fertilizantes y muchas otras más.

El lector habrá observado que para dirigir el estudio de esta rama científica, abundan textos con esquemas similares; es decir, es frecuente que los diversos autores presenten su material de estudio por grupos químicos las más de las veces, y algunas otras, por bloques de elementos, todos ellos reconociendo implícitamente, el carácter generalizador del agrupamiento periódico de los elementos, sistematizado por el eminente químico ruso D.I. Mendeliev.

Sin embargo, esa presentación no necesariamente coincide con el esquema y con los objetivos de los planes de estudio en algunas instituciones de educación superior, que pretenden aportar ideas novedosas y un mejor análisis de la información disponible: tal es el caso de la UAM-Azcapotzalco.

En virtud de no disponer a la fecha de un material de apoyo didáctico satisfactorio para las unidades de enseñanza-aprendizaje de química inorgánica I y II, los autores se dieron a la tarea de crear esta primera serie teniendo como guía el programa de dicha materia, aunque durante el desarrollo del material se hizo necesario, por claridad en la presentación, ofrecer la temática en una secuencia distinta a la planteada en el programa sinóptico.

No obstante, se logró cubrir la temática del curso en una forma coherente y consistente en el desglose de cada tema principal en los subtemas de generalidades, métodos de obtención, propiedades químicas y ejercicios.

Cabe destacar que hay aportaciones originales en cada tema, resultando de particular interés, por no encontrarse en la mayoría de los textos disponibles comercialmente, así como el enriquecimiento del conocimiento conseguido mediante la resolución por parte del lector de los ejercicios propuestos en cada tema.

Desde luego, resalta que el interés primordial de los autores es despertar en el lector un vivo interés hacia el campo de estudio que nos ocupa, con la intención primera de que obtenga buenos resultados académicos pero con el deseo superior de que se beneficie del propio interés que manifiesta.

Los autores (el Maestro Estrada colaborador también del personal docente de la ESIQIE-IPN), desean manifestar su agradecimiento a todo el personal de apoyo que ha puesto su mejor esfuerzo para la mejor presentación y realización de esta obra, particularmente a la Srta. Rocío Eguinoa L., por su encomiable labor mecanográfica. Asimismo, agradecerán a los amables lectores sus comentarios y críticas enviadas al Area de Química de la UAM-Azcapotzalco, conducentes a incrementar el valor de este material.

Este material se sometió a una revisión exhaustiva por parte de algunos profesores del Area, destacándose las aportaciones de las profesoras Margarita Chávez M. y Teresa Castañeda B. cuya crítica sirvió para mejorar la calidad del texto.

El nitrógeno

El nitrógeno

1. Generalidades

Este elemento gaseoso más que llamarse "generador de salitre" debería llamarse "fertilígeno" o "explógeno", por su importancia en la preparación de fertilizantes y explosivos.

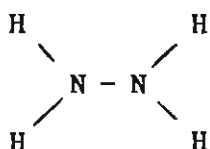
El nitrógeno molecular posee una gran inercia química pero el atómico no, mostrando una gran capacidad de combinación, confiriéndole su posición como primer elemento del grupo V propiedades únicas, como por ejemplo, carecer de alotropía y de carácter metálico, así como de poder ganar tres electrones y dar N^{3-} , o de formar haluros inestables y explosivos, salvo con el NF_3 , que es estable. De hecho, el amoníaco es el único "hidruro" de los elementos del grupo V que puede prepararse directamente por el proceso alemán Haber-Bosch, que utiliza catalizadores a base de óxidos de Fe, a altas presiones (250 atm) y temperaturas elevadas (350 - 400°C).

Esas condiciones tan severas de reacción se deben a que hay que romper el enlace $N \equiv N$ de gran fortaleza (226.8 Kcal/gmol), único entre todas las moléculas diatómicas. Este enlace es tan estable que priva a la molécula de la capacidad de asociarse a combinarse hasta consigo misma, como lo muestran sus puntos de fusión y de ebullición tan bajos y cercanos entre sí, y lo confirman sus bajos calores latentes respectivos.

Al romperse sucesivamente el triple enlace para formar compuestos, se pierde cohesión entre los átomos aún enlazados de nitrógeno ($N = N$, 170 kcal/gmol; $N - N$, 38.4 kcal/gmol), aumentando su separación relativa ($N \equiv N$, 1.094 Å; $N = N$, 1.24 Å; $N - N$, 1.47 Å) pero aún así, el enlace $N - N$ es estable, como lo muestra la hidracina, uno de los tres hidruros del nitrógeno (los otros son el amoníaco y el ácido hidrazoico HN_3).

Formula	Nombre	Edo. de oxidación
NH_3	Amoniac	-3
N_2H_4	Hidracina	-2
NH_2OH	Hidroxilamina	-1

La estructura de la hidracina, compuesto utilizado como combustible de cohetes y como inhibidor de corrosión, es similar a la del peróxido de hidrógeno y la química de ambos está relacionada:



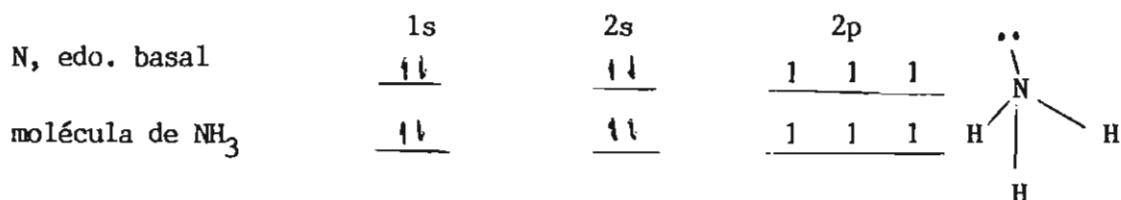
La hidroxilamina, como la hidracina, es una base más débil que el amoniac, y puede formar enlaces de coordinación y complejos con los metales.

En la naturaleza, la fijación del nitrógeno atmosférico por vía no catalítica se da a través de la formación y precipitación de HNO_3 durante las tormentas con rayos (en las que las enormes descargas eléctricas inducen la formación de óxidos de nitrógeno), mientras que por vía enzimática, mediante bacterias y microorganismos nitrificantes localizados en algunas leguminosas, hongos y algas. A su vez, el nitrógeno fijado como proteína vegetal se incorpora a las especies animales y al hombre como proteína animal. El ciclo del nitrógeno se completa por la muerte y descomposición de plantas y animales, que liberan nitrógeno como producto final para regresarlo a la atmósfera.

Símbolo:	N
Peso atómico:	14.01
Número atómico:	7
Configuración electrónica:	$[\text{He}] \ 2s^2 \ 2p^3$
Radio covalente:	0.74 Å (igual que el oxígeno)
Electronegatividad:	3.0 (igual que el cloro)

ler. potencial de ioniz:	14.6 eV
Estados de oxidación:	-3, -2, -1, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Fórmula molecular:	N ₂
Punto de fusión:	-210°C
Dens. del líquido:	1.026 g/cm ³
Calor de fusión:	172 cal/gmol
Punto de ebullición	-195,8°C
Densidad del vapor:	1.25 g/l.
Calor de vaporización:	1336 cal/gmol
Solubilidad en agua fría:	2.35/100 partes de agua.
Color:	incoloro
Olor:	inodoro
Sabor:	insípido
Abundancia natural:	0.03 %
Distribución:	85% en la atmósfera (a su vez, 78% de la atmósfera) y 15% en la corteza terrestre
Descubrimiento:	D.B. Daniel Rutherford, 1772
Caracterización elemental:	A. Lavoisier y Daniel Rutherford.
Nombres:	Nitrógeno (generador de nitro), Azoe (sin vida)
Usos principales:	-Moderador o diluyente del oxígeno en la respiración -Producción de fertilizantes y explosivos. -Defoliantes y herbicidas -Conservación de alimentos -Criogenia -Atmósfera inerte y gas acarreador en laboratorios químicos.
Procesos de fijación:	-Haber - Bosch (Amoniáco) -De arco (óxido nítrico) -Ostwald (ácido nítrico)

Las estructuras espaciales de los compuestos del nitrógeno son diversas. Es pirámidal o tetraédrica distorsionada en el amoniaco y en los trihaluros de nitrógeno, pues un par de electrones ocupan uno de los ápices:



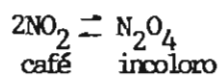
energía de enlace N - H : 93 kcal/gmol

ángulo de enlace H-N-H: 106°45'

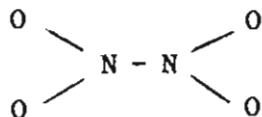
El dióxido de nitrógeno tiene un ángulo de enlace O-N-O de 132° y una longitud de enlace N-O de 1.20 Å, valor intermedio entre el de un enlace sencillo y uno doble, lo cual sugiere una estructura en resonancia con un enlace sencillo, uno doble, y uno más con tres electrones enlazantes:



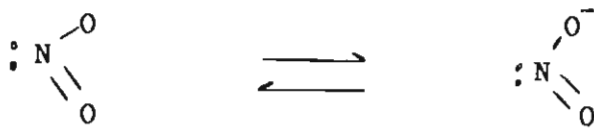
El gas condensa como un líquido café que palidece al enfriar hasta volverse un sólido incoloro, correspondiente al tetróxido de dinitrógeno:



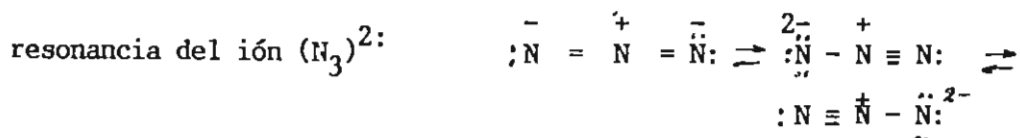
en donde el dímero originado por la insuficiente resonancia del dióxido, tiene una estructura planar más estable:



con un enlace N - N largo y por lo mismo débil. Mientras que el ión nitrito NO_2^- muestra una estructura plana triangular, con una de las posiciones ocupadas por un par de electrones solitarios:



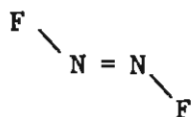
Las azidas iónicas son más estables que las covalentes, pues presentan tres estructuras lineales en resonancia, mientras que los covalentes solamente dos:



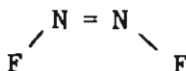
Resonancia del ácido hidrazoico (altamente covalente):



Los dihaluros de dinitrógeno presentan isomería cis-trans, y tienen configuraciones planas:



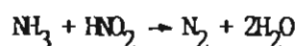
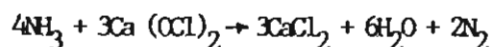
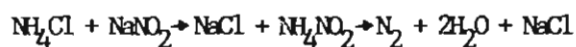
trans



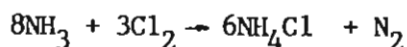
cis

2. Obtención

El nitrógeno comercial proviene de la destilación fraccionada del aire líquido. El nitrógeno obtenido del aire forma azéotropos con el oxígeno y con los gases nobles, por lo cual es impuro, de modo que en las aplicaciones que requieren máxima pureza, el inerte elemento debe obtenerse por la vía química, que puede ser entre otros por calentamiento cuidadoso de la azida de sodio. NaN_3 , por calentamiento del nitrito de amonio, bien, por oxidación del amoníaco con hipoclorito, o por calentamiento de la mezcla de ácido nitroso y amoníaco:

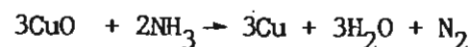


También por burbujeo de cloro en amoníaco concentrado:

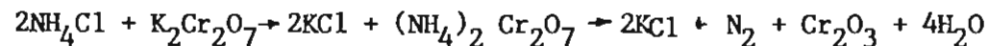
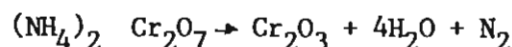


aunque el método es riesgoso, por la formación del explosivo tricloruro de nitrógeno.

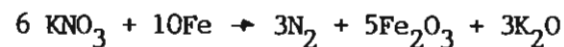
Al pasar amoníaco sobre óxido cúprico caliente, se limpia el metal y se desprende N_2 :



y la pirólisis del dicromato de amonio también libera N_2 :



Es usual también la reacción en caliente entre el nitrato de potasio y limaduras de hierro tomadas en relación de masas 1:20



3. Propiedades Químicas

Si bien el nitrógeno molecular es inerte, el atómico es reactivo y se combina fácilmente con muchos otros elementos, y dados su electronegatividad y su tamaño atómico, tiende a formar enlaces covalentes, aunque muchos de ellos son peligrosos por explosivos, ya que al descomponerse, se conjugan un aumento repentino en el volumen de los productos gaseosos y una súbita e importante liberación de energía,

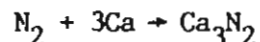
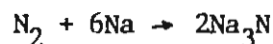
como por ejemplo, en la azida de plomo $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ o en tricloruro de nitrógeno NCl_3 .

El nitrógeno no puede formar pentahaluros por carecer de orbitales d , mientras que el resto de los elementos de su grupo sí lo hacen.

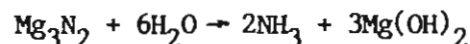
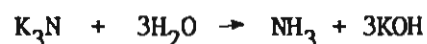
Los estados de oxidación más frecuentes del nitrógeno son +3, +5, pero su capacidad de combinación se extiende en forma continua desde -3 en el amoníaco hasta +6 en el trióxido de nitrógeno. El nitrógeno carece de carácter metálico, por lo cual, sus óxidos son muy ácidos. Excepto con el litio, la reacción directa entre el nitrógeno y diversos elementos requiere calentamiento.

Las propiedades químicas del nitrógeno se pueden expresar mediante las reacciones siguientes:

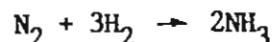
a) El nitrógeno reacciona con metales alcalinos y alcalinotérreos produciéndose nitruros:



Los nitruros reaccionan con el agua desprendiéndose amoníaco:



b) La reacción con el hidrógeno se efectúa a varios cientos de grados y atmósferas. El proceso Haber-Bosch se fundamenta en esta reacción para producir amoníaco:

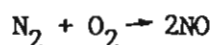


El amoníaco es un gas tóxico, incoloro, de olor asfixiante, aunque a

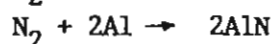
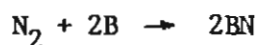
concentraciones muy bajas puede resultar agradable, de ahí su empleo para fabricar diversos agentes limpiadores.

Su gran solubilidad en agua (1200 volúmenes de NH_3 en 1 volumen de agua a 0 C) permite su cómodo manejo en solución. Su fácil compresibilidad y relativamente bajos puntos de fusión (-77.7°C) y de ebullición (-33.4°C) permiten emplearlo en refrigeración.

c) Con el oxígeno reacciona a temperaturas superiores a los 2000°C formándose óxido de nitrógeno (II) llamado también óxido nítrico:



d) Otras reacciones también con el nitrógeno se efectúan con el boro, aluminio, carbono y silicio:



4. Óxidos, oxiácidos y sus sales

Los óxidos más conocidos de este elemento son el óxido nitroso u óxido de nitrógeno (I) N_2O , óxido nítrico u óxido de nitrógeno (II) NO el trióxido del nitrógeno u óxido de nitrógeno (III) N_2O_3 , el dióxido de nitrógeno u óxido de nitrógeno (IV) NO_2 y el pentóxido de nitrógeno u óxido de nitrógeno (V) N_2O_5 .

4.1 El óxido de nitrógeno (I)

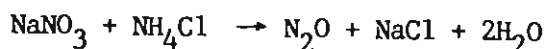
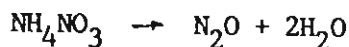
El N_2O es un gas ($t_{\text{fus}} = -102.4^\circ\text{C}$, $t_{\text{eb}} = -89.5^\circ\text{C}$) incoloro, sabor dulzáceo y olor agradable, estable a temperaturas ordinarias, no se oxida fácilmente y se descompone sólo a 500°C en sus elementos constituyentes. Se emplea como propelente para helados batidos y como

Oxidos de nitrógeno

Fórmula	Edo. de oxidación del nitrógeno	Nombre	Aspecto y Propiedades
N_2O	+1	óxido de nitrógeno I óxido nitroso óxido de dinitrógeno	Gas incoloro, poco reactivo, conocido como gas "hilarante" se usa como anestésico, como propelente para helados batidos y para preparar azidas. Se obtiene calentando NH_4NO_3
NO	+2	óxido de nitrógeno II óxido nítrico	Gas incoloro y paramagnético que se torna azul y diamagnético por condensación en las fases líquida y sólida, al formarse híbridos de resonancia. Reacciona instantáneamente con el oxígeno y se usa para producir ácido nítrico. Forma nitrosilos con iones metálicos y haluros de nitrosilo.
N_2O_3	+3	óxido de nitrógeno III sesquióxido de nitrógeno, trióxido de dinitrógeno	Compuesto inestable de color azul en el estado líquido, que se descompone fácilmente en sus gases de origen, NO y NO_2 . Es un óxido ácido y es el anhídrido del ácido nitroso HNO_2 , que en soluciones acuosas alcalinas genera el ión NO_2^- , empleándose como conservador en cárnicos.
$NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	+4	óxido de nitrógeno IV dióxido de nitrógeno, tetróxido de dinitrógeno.	Sistema gaseoso en resonancia de color café hasta incoloro, según su temperatura, de alto poder oxidante, que reacciona con el agua para dar una mezcla de ácidos nítrico y nitroso. Las moléculas del dióxido son angulares, mientras que la estructura del tetróxido es plana.

Fórmula	Edo. de oxidación del nitrógeno	Nombre	Aspecto y Propiedades
N_2O_5	+5	óxido de nitrógeno V pentóxido de dinitrógeno	Híbrido en resonancia cristalino e incoloro que sublima a 32.5°C. Se obtiene por deshidratación del ácido nítrico con óxido de fósforo (V). El compuesto es inestable como vapor. Los cristales se componen de iones nitronio NO_2^+ lineales y iones nitrato NO_3^- triangulares planares.
NO_3, N_2O_6	+6	óxido de nitrógeno VI trioxido de nitrógeno hexóxido de dinitrógeno.	Sistema gaseoso muy inestable.

anestésico. Provoca hilaridad y mareo al aspirarlo, de ahí el mote de "gas hilarante". Su obtención se logra por descomposición térmica del nitrato de amonio o de dos sales que contengan el ión nitrato y el ión amonio:

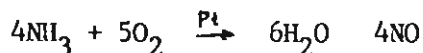


o bien por la reacción:

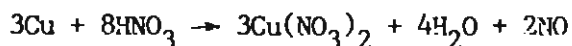


4.2 El óxido de nitrógeno (II)

El NO es un gas incoloro (t fus = -163°C , t eb: -151°C). Al estado líquido es de aspecto azulado donde existe como moléculas dimeras N_2O_2 . Su obtención se logra, a nivel industrial, por oxidación catalítica del amoníaco:



En el laboratorio puede efectuarse la síntesis por acción del ácido nítrico diluido (< 50%) con el cobre:

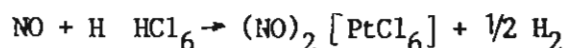
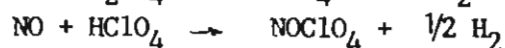
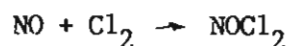


En este caso el NO se acompaña de pequeñas cantidades de NO_2 el cual se elimina al pasar la mezcla gaseosa a través de FeSO_4 formándose el complejo $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$. Al calentar este complejo en ausencia de aire se desprende el óxido nítrico NO.

Es interesante comentar que la fijación del nitrógeno por las plantas se explica por la formación previa entre N_2 y O_2 del NO durante las tormentas eléctricas, el cual al reaccionar fácilmente con el oxígeno produce NO_2 . Este último al disolverse en el agua de lluvia produce ácido nítrico. Al precipitar se modifica la química del suelo produciéndose un

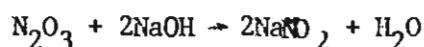
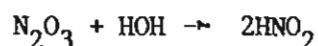
medio fértil para la planta.

El óxido nítrico puede perder fácilmente un electrón convirtiéndose en el ión nitrosilo o nitrosonio NO^+ en las reacciones siguientes:



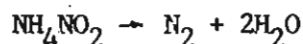
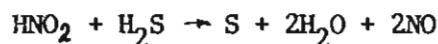
4.3 El óxido de nitrógeno (III)

El trióxido de dinitrógeno existe sólo como un sólido inestable a bajas temperaturas. Al condensar volúmenes iguales de NO y NO_2 a -20° se forma un líquido que al combinarlo con agua produce HNO_2 y con NaOH produce NaNO_2 :

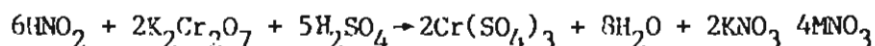
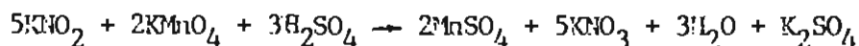


Contrario al HNO_2 que existe solo en medio acuoso, los nitritos son moderadamente estables y tienen una gran aplicación como conservadores en la industria alimenticia, particularmente en productos cárnicos.

El estado de oxidación (+3) intermedio entre -3 y +5, del nitrógeno, le permite al HNO_2 y sus sales conducirse tanto como oxidante y como reductor. Como oxidante:



Su comportamiento como agente reductor se manifiesta en presencia de agentes oxidantes fuertes:



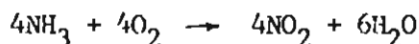
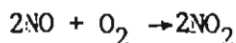
4.4 El óxido de nitrógeno (IV)

El bióxido de nitrógeno NO_2 es un gas ($t_{\text{fus}} = -11.2^\circ\text{C}$; $t_{\text{eb}} = 21.15^\circ\text{C}$) que existe en equilibrio con el dímero N_2O_4 :

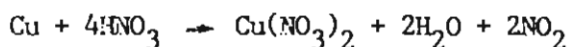


A baja temperatura en el estado sólido existe como N_2O_4 de color amarillo pálido. A 100°C existen sólo moléculas de N_2O_4 de color negro.

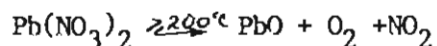
A temperaturas ordinarias es de color café rojizo, de olor fuerte, sofocante, muy tóxico. Industrialmente se obtiene por la oxidación de NO o por oxidación catalítica del amoníaco:



En el laboratorio es usual la reacción entre cobre y ácido nítrico concentrado:



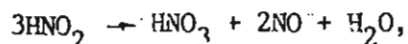
También la descomposición térmica del nitrato de plomo (II) conduce a resultados similares:



El bióxido de nitrógeno reacciona fácilmente con el agua para producir una mezcla de ácido nítrico y nitroso, propiedad empleada para la producción de ácido nítrico en la industria:



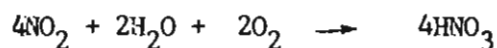
Puesto que el ácido nitroso se descompone:



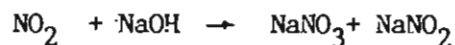
la reacción entre NO_2 y H_2O puede expresarse también como sigue:



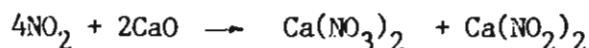
Puesto que el NO reacciona fácilmente con el oxígeno, se puede evitar la presencia de NO si la reacción entre NO_2 y H_2O se efectúa en presencia de oxígeno:



Con alcalis la reacción es similar, formándose sales, en este caso:

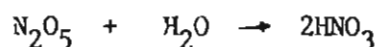


En forma análoga se efectúan las reacciones:



4.5 El óxido de nitrógeno (V)

El pentóxido de dinitrógeno es un sólido cristalino, sublima a 32.5°C , incoloro y de alta higroscopicidad, inestable. Es el anhídrido del ácido nítrico y reacciona vigorosamente con el agua:



Su preparación se efectúa por deshidratación del ácido nítrico con pentóxido de fósforo.



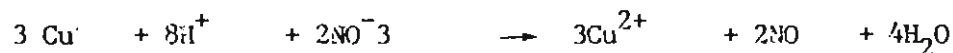
La obtención de este compuesto produce ácido nítrico. En la industria carece de todo sentido y sus sales (nitratos) pueden sintetizarse empleando dióxido de nitrógeno.

El oxiácido más importante del nitrógeno es el ácido nítrico, producido

comercialmente por el proceso Ostwald mediante la oxidación y posterior hidratación del amoníaco. Este agente oxidante poderosísimo oxida a la mayoría de los no metales y todos los metales, excepto algunos metales nobles, y cuando está concentrado (70%) origina el fenómeno de la pasivación sobre el acero.

En las oxidaciones con ácido nítrico casi nunca se obtiene hidrógeno, sino óxido nítrico con ácido diluido y óxidos de nitrógeno (IV) con el concentrado:

Diluido:



Concentrado:

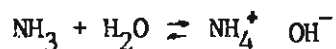


5. El amoníaco y su producción en la industria.

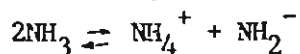
El amoníaco NH_3 en condiciones normales de presión y temperatura es un gas incoloro de olor característico.

Es soluble en agua y sus propiedades tóxicas se manifiestan por la sensación de asfixia al inspirarlo, tos persistente, lagrimeo y mareos. El límite máximo permisible en la atmósfera es de 0.02 mg/l.

El gas licúa a -33.35°C a 1 atm., dando un líquido incoloro de 0.68 g/cm³. El gas es muy soluble en agua por la formación de hidratos y de puentes de hidrógeno, expulsándose mucho calor. La solución se satura con 525 g NH_3 /l H_2O , con una densidad de 0.88 g/cm³. Su grado de ionización es bajo y la solución es débilmente básica ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$):



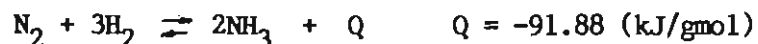
El amoníaco líquido es el solvente no acuoso más estudiado, es ionizante y contiene, como el agua, una mínima cantidad de iones.



Es un solvente magnífico para los metales alcalinos y para Ca, Sr, y Ba. Los metales son muy solubles y tienen una conductividad comparable a la de los metales puros.

Debido a que el amoníaco acepta protones fácilmente, mejora la ionización de los ácidos débiles, tales como el acético, que tiene un pK de 5 en agua, pero se ioniza casi por completo en amoníaco líquido. Así, el amoníaco reduce la diferencia entre las fortalezas de los ácidos y se le llama solvente nivelante.

La síntesis de amoníaco se efectúa en la industria por reacción directa de sus elementos integrantes



Puesto que ésta es una reacción exotérmica es de esperar que al hacer disminuir la temperatura el equilibrio se desplace en sentido de la formación del amoníaco. Sin embargo, se ha visto que a temperaturas menores de 350°C la velocidad de la reacción es muy lenta. Por otra parte puede apreciarse que al formarse el producto, el volumen de la mezcla de reactantes se reduce lo cual puede fomentarse si se aumenta la presión.

Se ha visto que (según fig. 5.1) el contenido de amoníaco en un sistema al equilibrio, la cantidad de amoníaco producida es apenas de 20% a presiones de 100-200 atm.

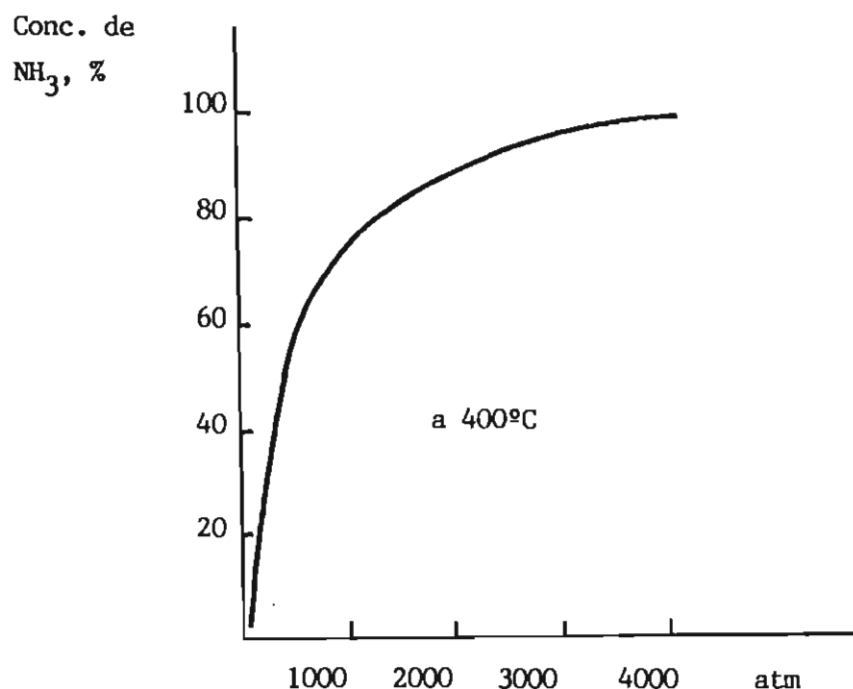


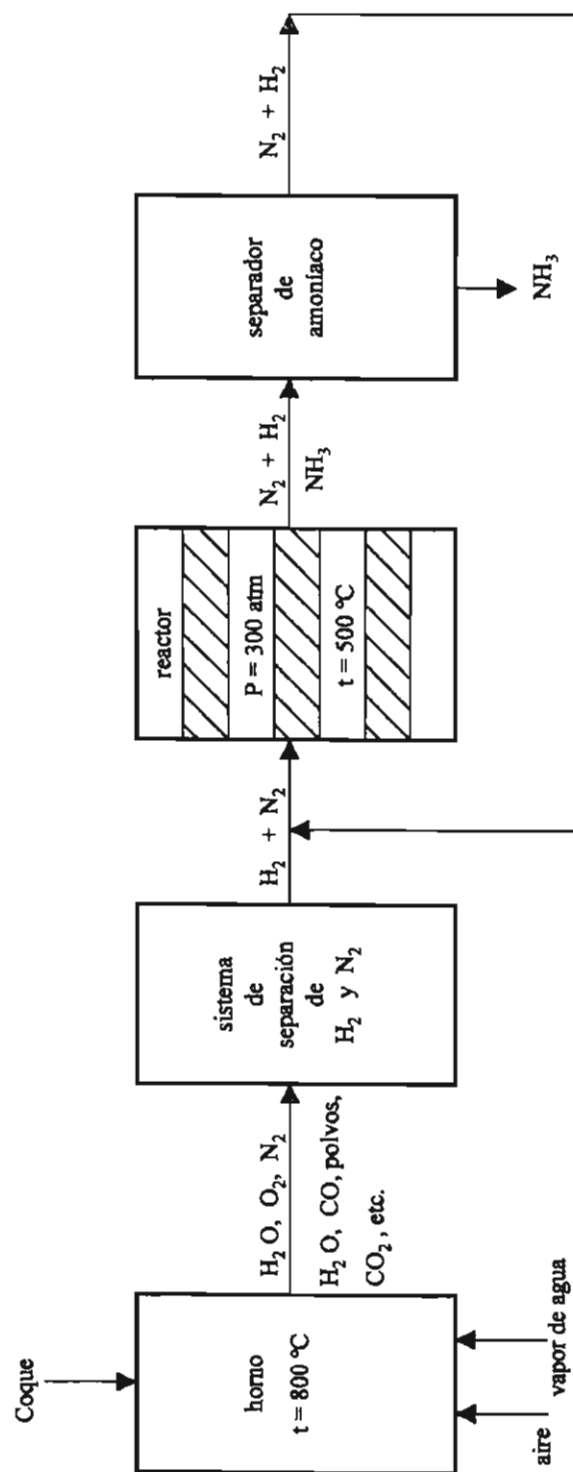
Fig. 5.1 Contenido de amoníaco en un sistema de equilibrio $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ con respecto a la presión a una temperatura constante de 400°C.

Se calcula que para obtener rendimientos cercanos al 100% se necesitan (a 400°C) presiones mayores de 20000 atm.

La aceleración de la reacción puede lograrse con el uso de catalizadores, siendo uno de ellos el Fe activado combinado con K_2O , Al_2O_3 y CaO como promotores.

Las condiciones más usuales para la síntesis de amoníaco son de 450°C presiones entre 200 y 300 atmósferas.

La mezcla de nitrógeno e hidrógeno pasa a través de un compresor para pasar a una columna de síntesis donde el rendimiento de amoníaco es de 20% bajo las condiciones de proceso señaladas.



Reacciones efectuadas en el horno



gas de generador



gas de agua

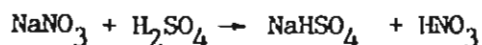
Fig. 5.2 Principio esquemático que ilustra la producción de amoníaco a nivel industrial.

La mezcla gaseosa que contiene amoníaco, nitrógeno e hidrógeno sale de la columna de síntesis hacia un refrigerador de agua donde parte del amoníaco condensa. El amoníaco líquido y el gas pasan a un separador desde donde el amoníaco líquido se dirige al depósito. La mezcla gaseosa $N_2 + H_2$ y NH_3 no condensado pasan a un compresor o bomba que les permitirá entrar al sistema de recirculación. El NH_3 pueden ser condensado en un refrigerador de amoníaco y luego separados en un separador, de tal forma que a la columna de síntesis entra mezcla fresca de $N_2 + H_2$ y también nitrógeno e hidrógeno reciclados.

6. Producción de ácido nítrico en la industria

El ácido nítrico consiste en un líquido humeante al aire incoloro cuya densidad a $15^\circ C$ es de 1.52 g/cm^3 . Su temperatura a fusión es de $-47^\circ C$ y hierve con parcial descomposición a $86^\circ C$. El bióxido de nitrógeno producido, consistente en un gas de color café rojizo le proporciona una tonalidad al ácido nítrico donde se disuelve. Este ácido es soluble en agua, en cualquier proporción.

Antes de la II Guerra Mundial el ácido nítrico se preparaba por la reacción entre el salitre y ácido sulfúrico concentrado bajo calentamiento:

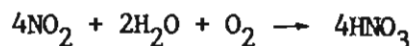
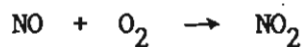


El salitre era extraído en su mayor parte del Caliche o Nitro de Chile.

El ácido nítrico goza de gran importancia a nivel industrial. Se emplea en la fabricación de fertilizantes nitrogenados. Al reaccionar con algunos compuestos orgánicos se producen materiales explosivos. También es de amplio uso como intermediario para la fabricación de colorantes y plásticos. Actualmente el ácido nítrico se obtiene por oxidación catalítica del amoníaco. En una primera etapa el amoníaco se oxida a óxido de nitrógeno (II) en presencia de una aleación de Pt-Rh como catalizador. en exceso de oxígeno:



En la segunda etapa este óxido se oxida por acción del oxígeno del aire. El bióxido de nitrógeno producido se convierte totalmente en ácido nítrico en presencia de oxígeno del aire:



En ausencia de oxígeno la reacción es:



Como el HNO_2 es inestable:



la reacción entre NO_2 y H_2O se puede escribir también como:



El diagrama de flujo que se presenta a continuación ilustra en buena parte las transformaciones que se presentan hasta la salida del producto en cuestión.

El amoníaco anhidro entra combinado con oxígeno del aire mediante un compresor al reactor donde se efectúa la oxidación catalítica en presencia de un catalizador de platino – radio. En este caso la reacción se efectúa a 800°C y 8atm. Produciéndose así óxido nítrico y agua que son enfriados por intercambiadores de calor. En la torre de absorción entran en contacto con oxígeno del aire y bañada la mezcla gaseosa con lluvia de agua efectuándose con ello las reacciones

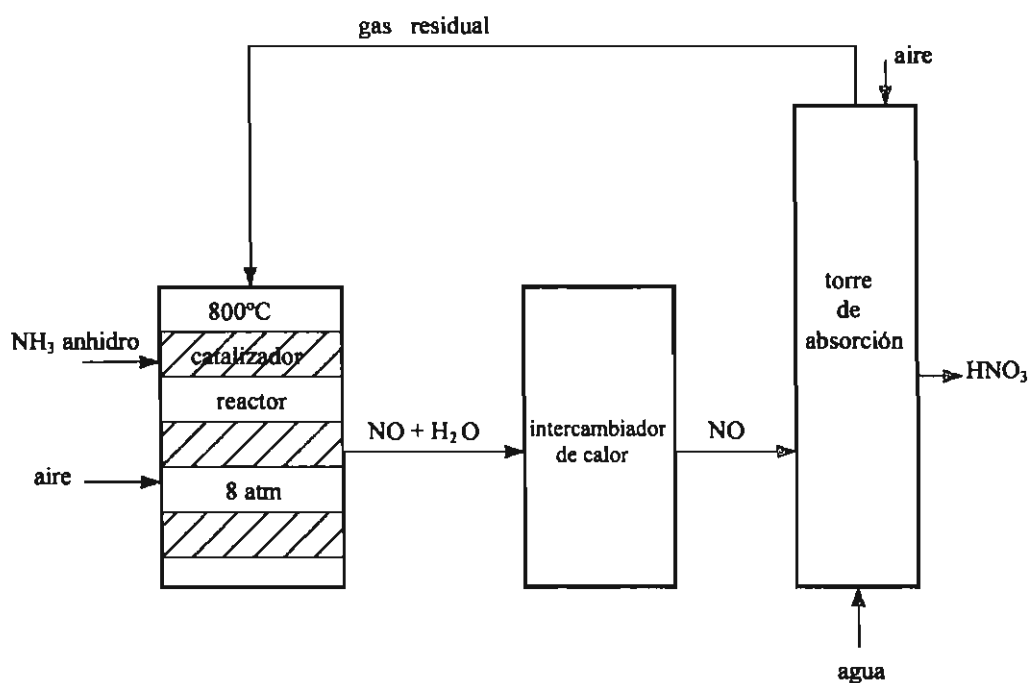
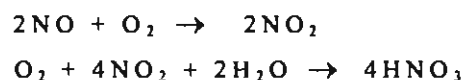
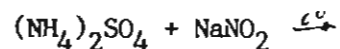
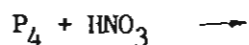
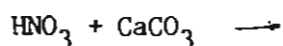
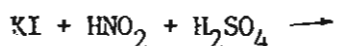
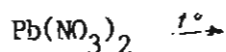
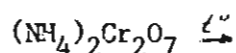
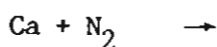


Fig. 6.1. Principio esquemático que ilustra la obtención de ácido nítrico en la industria

7. Ejercicios

1. Determínese el estado de oxidación del nitrógeno y del fósforo en los siguientes compuestos:
 NO_2 , P_2O_5 , N_2O , H_3N , H_3P , N_2O_3
2. Los nitruros pueden obtenerse cuando el nitrógeno reacciona con metales a altas temperaturas. Escriba las ecuaciones balanceadas respectivas con el sodio calcio, magnesio y aluminio.
3. ¿Cuántas moléculas y cuántos moles de nitrógeno, en condiciones normales, se encuentran en un matraz de 250 ml. de capacidad?
4. El nitrógeno puede obtenerse fácilmente en el laboratorio mediante algunas reacciones. Escriba las ecuaciones balanceadas respectivas.
5. Al calentar suavemente el nitrato de amonio se forma el gas N_2O . ¿Cuál es el rendimiento de óxido de nitrógeno (I) si al calentar 10 g de NH_4NO_3 se produjeron 1.5 l medidos en condiciones normales?
6. ¿Qué explicación satisfactoria puede darse a la baja o nula reactividad del nitrógeno en condiciones ordinarias?
7. Al reaccionar el cobre con ácido nítrico diluido se obtiene nitrato cúprico, agua, óxido nítrico NO y NO_2 en pequeñas cantidades. Proponga ecuaciones químicas para separar estos dos gases.
8. El proceso Haber es el método industrial para fabricar amoníaco. Escriba la ecuación balanceada de la reacción e indique hacia dónde se desplaza el equilibrio si se aumenta la temperatura o si se aumenta la presión.
9. ¿Qué volumen de amoníaco debe obtenerse si se calienta 25g de cloruro de amonio con un exceso de óxido de calcio?
10. ¿Qué gas ocupa en condiciones normales mayor volumen, 300 g. de nitrógeno o 300 g. de oxígeno? Demuéstrelo con cálculos.

11. ¿Qué gas ocupa, en condiciones normales, mayor volumen, un mol de nitrógeno o un mol de oxígeno? Demuéstrelo con cálculos.
12. Las instalaciones frigoríficas en las fábricas pueden trabajar con amoníaco. Dé una explicación al respecto.
13. El fosfato de amonio, nitrato de amonio y sulfato de amonio se destinan a la agricultura como fertilizantes. Calcule en qué compuesto es más abundante el nitrógeno.
14. La levadura artificial se fabrica a base de bicarbonato de amonio. Justifique químicamente la formación de un pan esponjoso durante el horneado.
15. Escriba las ecuaciones balanceadas de las siguientes reacciones:



16. En el proceso Haber para fabricar amoníaco el nitrógeno y el hidrógeno se obtienen del aire y del agua respectivamente. Escriba las ecuaciones correspondientes donde se tienen las mezclas de gases denominadas gas de generador y gas de agua.

El fósforo

2894013

El fósforo

1. Generalidades

La identificación de este elemento se remonta al año 1669 que Henning Brand, alquimista hamburgués lo descubre en sus intentos por encontrar el elixir de la vida o la piedra filosofal y así poder rejuvenecer, curar enfermedades y convertir cualquier metal en oro. Los residuos secos de orina mezclados con carbón y arena al ser calentados produjeron una sustancia luminiscente amarilla de aspecto ceroso bautizada como "fuego frío". Sin embargo, parece ser que ya en el siglo XII los alquimistas árabes lograban, por un método similar, el mismo objetivo. En 1680, independientemente de Brand, el físico y químico inglés Robert Boyle logra la síntesis de este nuevo elemento y es Lavoisier quien demuestra su carácter elemental.

El fósforo se localiza en la corteza terrestre exclusivamente formando compuestos, lo cual se explica por su gran reactividad. Entre los principales minerales se cuentan la fluorapatita $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, hidroxilapatita $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ y fundamentalmente fosforita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

El fósforo es un elemento constituyente de toda materia viva. Se calcula que el ser humano contiene en promedio 1.5 kg. de los cuales 1.4 Kg. se destina a la formación de huesos como fosfato de calcio, 130 g. a los músculos y 12 g a los nervios y cerebro en forma de diversos compuestos fosfoorgánicos. El fósforo también se localiza prácticamente en todas las partes de la planta, principalmente en frutos y semillas.

El fósforo puede presentarse en varias formas alotrópicas. La más conocida es un sólido amarillo, químicamente muy reactivo de aspecto ceroso y luminiscente (de ahí el nombre de fósforo), cuyas moléculas están constituidas tanto en fase líquida como en vapor de cuatro átomos dispuestos en los vértices de un tetraedro. Al calentarlo en ausencia de aire a temperaturas entre los 250-340°C se convierte en un polímero de

color rojo, de baja reactividad, no luminiscente. Existen también otras formas que se diferencian entre sí por la masa molecular y el ordenamiento de sus macromoléculas: el fósforo negro es obtenido a varios miles de atmósferas y unos 200°C y el violeta a 500°C

El fósforo tiene enorme aplicación en la industria metalúrgica, de los fertilizantes, fosforera o cerillera, alimentaria, producción de compuestos químicos e industria militar, etc.

Y a propósito de la industria metalúrgica el fósforo en general es un elemento indeseable porque empeora algunas propiedades mecánicas; sin embargo, a veces deliberadamente se agrega y el metal al enfriarse se dilata lográndose con ello la forma deseada.

Para que las plantas puedan tomar el fósforo del suelo, necesita estar en forma soluble. Esto puede lograrse si la fosforita se hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado; de esta manera se obtiene una mezcla de sulfato de calcio y dihidrofosfato de calcio llamada superfosfato simple cuyo contenido en términos de P_2O_5 es del 14-20%. Los fosfatos juegan un papel primordial en los procesos vitales y participa tanto en la síntesis de proteínas como en la fotosíntesis.

El ácido ortofosfórico se destina no sólo a la industria química para producir fertilizantes y polimetafosfato de sodio para la industria de los detergentes y en calderas para evitar la incrustación de sarro sino también para la industria refresquera.

En la síntesis orgánica los halogenuros de fósforo juegan un papel de primordial importancia como agentes de cloración.

Existen compuestos fosforados (como el tricloruro de tiofosforilo (PSCl_3) que al presentar actividad biológica se emplean como plaguicidas, se emplea también como plastificante y el pentasulfuro de fósforo P_2S_5 como aditivo para el petróleo.

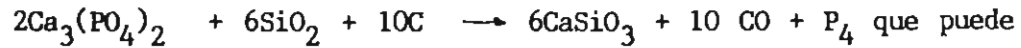
Los fosfonitricloruros son polímeros de alta masa molecular, llamados "caucho sin carbón" y son susceptibles de formar materiales plásticos sólidos al aumentar su grado de polimerización.

Símbolo:	P
No. Atómico:	15
Peso Atómico:	30.9738
Conf. Electrónica	Ne $3s^2 3p^3$
Edos. de valencia:	-3, +3, +5
Electronegatividad:	2.1
Radio covalente (Å):	1.10
Ier. pot. de ioniz (ev):	11.0
Formas alotrópicas:	blanco (P_4), rojo (P_n), negro (P_m)
Calores de formación de los alótropos(kcal/at.g):	blanco 0, rojo -4.4, negro -10.3
Forma alotrópica estable:	roja, estructura romboédrica.
Densidad (g/cc.):	fósforo blanco: 1.82; fósforo rojo: 2.3
Punto de fusión (°C):	blanco 44.1; rojo 593 bajo presión.
Punto de ebullición (°C):	blanco 275; rojo a 416°C sublima.
Olor:	Inodoro
Solubilidad:	Fósforo blanco: soluble en CS_2 , éter, benceno, etanol; Insoluble en agua Fósforo rojo: Insoluble en agua y en CS_2 .
Temperatura de ignición en el aire:	Fósforo blanco: arde a los 35°C Fósforo rojo: arde a los 260°C.
Color de combustión:	Fósforo blanco: -360 Kcal/at.g
Toxicidad relativa:	Fósforo blanco; muy venenoso; Fósforo rojo: no tóxico.

2. Obtención

El fósforo no se encuentra en estado libre en la naturaleza; se obtiene en la industria por reacción de una mezcla pulverizada de carbón, arena, sílice y fosforita en un horno eléctrico a una temperatura aproximada de 1500–2000°C.

La reacción global es:



desglosarse en:

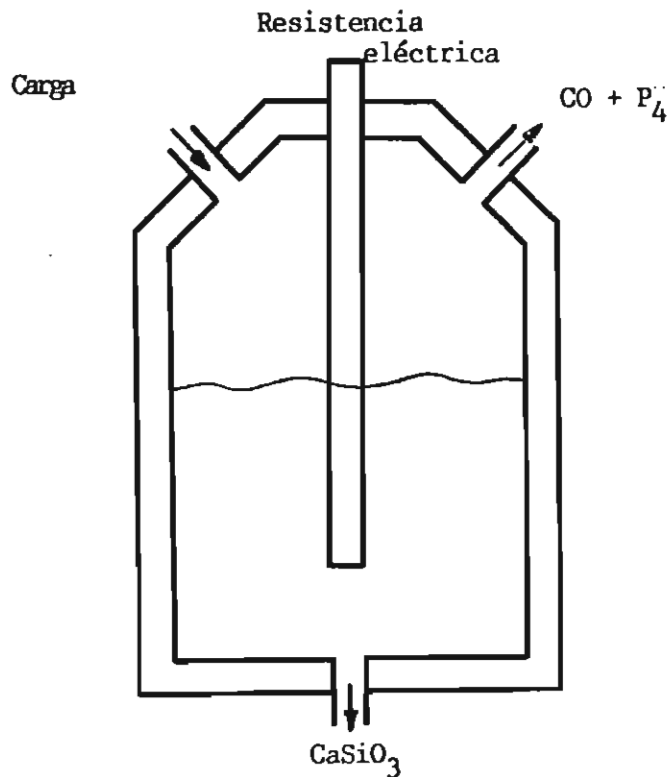
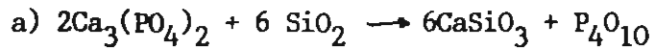


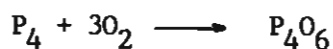
Fig. 2.1 Obtención de fósforo en el horno eléctrico

Los vapores de fósforo se condensan y se conservan en agua, como fósforo blanco. Por su facilidad de adquisición comercial, normalmente este elemento no se obtiene en el laboratorio.

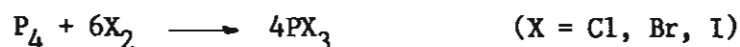
3. Propiedades químicas

El fósforo es un no metal de actividad media. Al disponer de cinco electrones de valencia $3s^2 3p^3$ puede presentar tres estados de oxidación: -3, +3 y +5. Es más activo que el nitrógeno y reacciona fácilmente con oxígeno, halógenos, azufre, metales, álcalis y ácido nítrico.

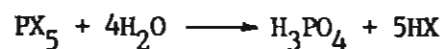
Al reaccionar en un medio deficiente de oxígeno se obtiene el trióxido de fósforo (P_4O_6); en exceso de oxígeno se obtiene el pentóxido (P_4O_{10})



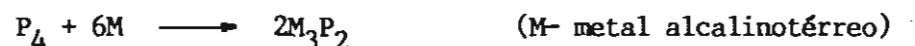
con halógenos:



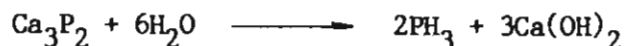
La hidrólisis profunda de los halogenuros de fósforo conduce a la formación de ácido halogenhídrico y el ácido fosfórico o fosforoso, según el caso:



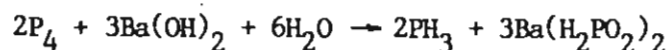
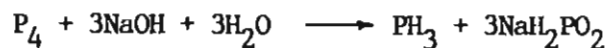
con metales



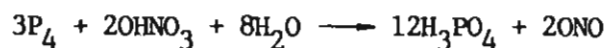
Los fosfuros de metales alcalinos y alcalinotérreos se hidrolizan fácilmente formándose fosfina (gas sumamente tóxico y de olor a pez descompuesto) y medio alcalino:



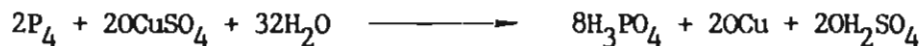
La reacción del fósforo con álcalis también produce este gas e hipofosfito del metal respectivo:



El ácido nítrico actúa como oxidante del fósforo:



El fósforo rojo es poco reactivo, mientras que el fósforo blanco exige algunas medidas de precaución; se inflama a los 35°C en el aire. En caso de quemaduras se aplica una solución acuosa de sulfato de cobre para contrarrestar el fósforo remanente:



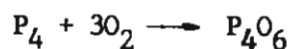
Enseguida se hace un lavado con bicarbonato para neutralizar la acidez producida:



4. Óxidos y oxiácidos

4.1. Óxidos

Los óxidos conocidos del fósforo son el P_4O_6 y P_4O_{10} representados frecuentemente por su fórmula mínima P_2O_3 y P_2O_5 , llamados comúnmente trióxido y pentóxido de fósforo, respectivamente. El primero de ellos se prepara al quemar fósforo en cantidad limitada de aire:



Los átomos de fósforo se encuentran dispuestos en los vértices de un tetraedro, mientras que los de oxígeno sirven de puente entre cada par de átomos de fósforo:

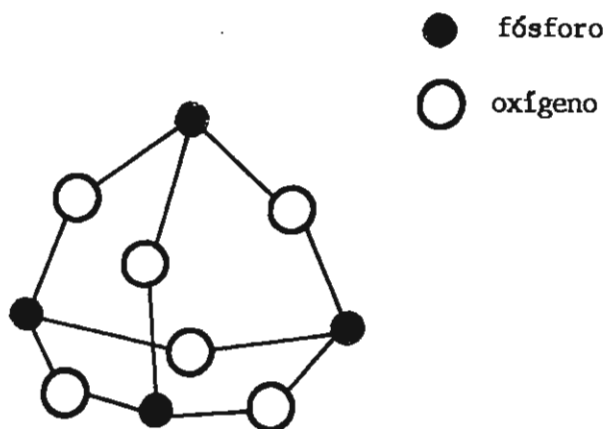


FIG. 4.1 Estructura del óxido fosforoso P_4O_6

El pentóxido de fósforo o decaóxido de tetrafósforo se prepara en una atmósfera abundante de oxígeno y su estructura es similar a la arriba mencionada, a diferencia que cada fósforo se enlaza con un oxígeno adicional:

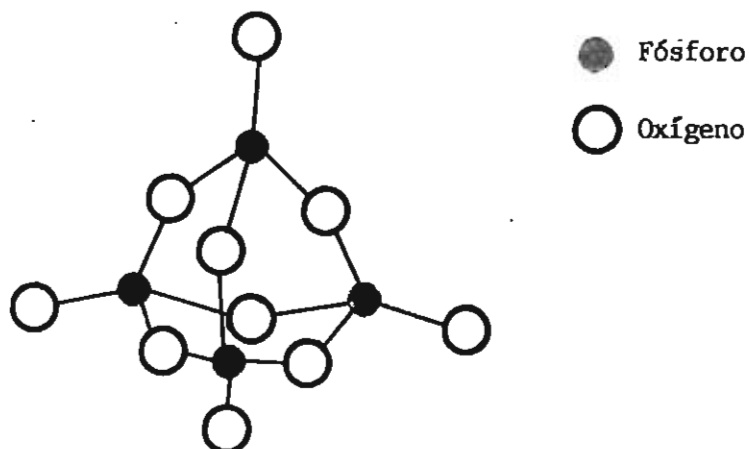
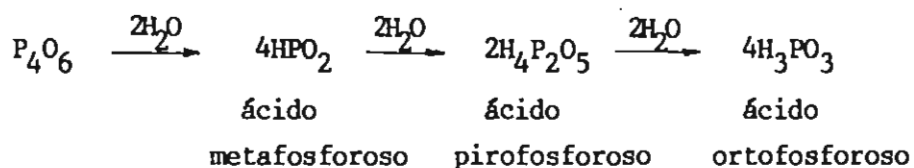


FIG. 4.1.2 Estructura del óxido fosfórico P_4O_{10}

4.2. Ácidos fosforosos y sus sales.

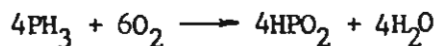
Algunos ácidos fosforosos pueden prepararse por adición controlada de agua al pentóxido de fósforo



Estas reacciones son reversibles al calentar cuidadosamente cada ácido hasta obtener finalmente el trióxido de fósforo.

El ácido metafosforoso consiste en cristales aciculares higroscópicos con punto de fusión aproximado de $80^\circ C$,

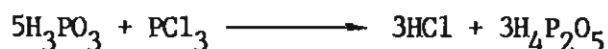
se prepara también por reacción entre la fosfina y oxígeno:



su fórmula estructural se representa como: $H-O-P=O$

El ácido pirofosforoso es un sólido blanco cristalino cuya temperatura

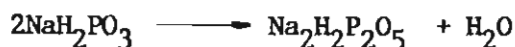
de fusión es de 38°C, se puede preparar también por la reacción siguiente:



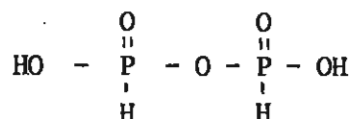
o por deshidratación cuidadosa del ácido ortofosfórico:



Se comporta como un ácido diprótico. Entre las sales del ácido pirofosforoso se tiene la sal de sodio $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ que se prepara por calentamiento a 150°C al vacío del hipofosfito de sodio:



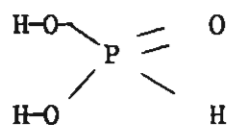
La estructura de este ácido se representa por:



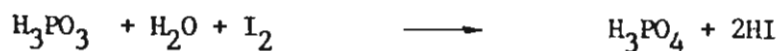
El ácido ortofosforoso puede formarse también cuando el tricloruro de fósforo se hidroliza:



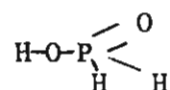
Este ácido consiste en un sólido blanco amarillento que funde a los 74°C; se comporta como diprótico, razón por la cual se considera que un átomo de hidrógeno está enlazado directamente al fósforo:



Los ácidos fosforosos se comportan como fuertes reductores en medio neutro o básico:



El ácido hipofosforoso H_3PO_2 es un ácido monoprótico, consiste en un sólido blanco cuya temperatura de fusión es 27°C . Su fórmula estructural es



La sal sódica puede obtenerse por la reacción siguiente:

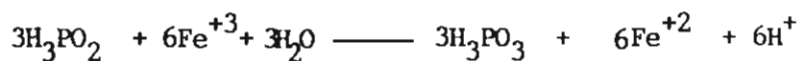
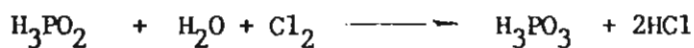


El ácido en cuestión puede sintetizarse al calentar suavemente una mezcla de ácido sulfúrico concentrado con un exceso de hipofosfito de bario:



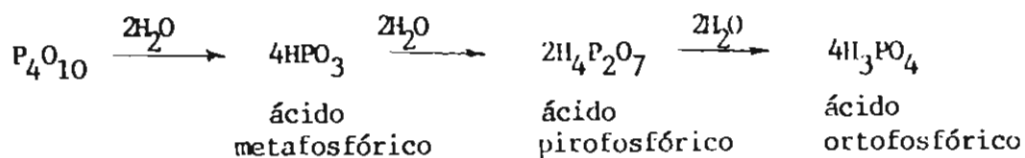
El exceso del reactivo de bario y el sulfato se separan por filtración.

Lo mismo que los demás ácidos fosforosos y sus sales, el ácido hipofosforoso y sus sales se comportan como agentes reductores:



4.3 Ácidos fosfóricos y sus sales

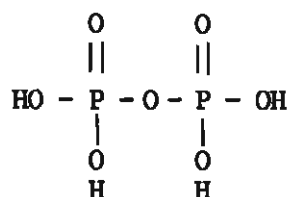
Pueden prepararse por hidrólisis controlada del pentóxido de fósforo:



El calentamiento cuidadoso de estos ácidos conduce a su deshidratación. El ácido ortofosfórico pierde una molécula de agua cuando se calienta a 220-260°C produciéndose ácido pirofosfórico:

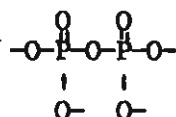


Su fórmula estructural es

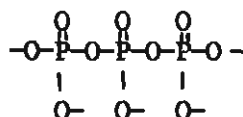


El pirofosfato de sodio $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, que se obtiene por calentamiento del dihidrógenofosfato de sodio NaH_2PO_4 se emplea como ingrediente en los polvos para hornear.

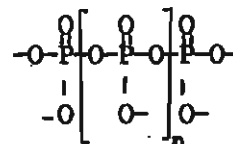
El ácido pirofosfórico pierde una molécula de agua a los 300 - 316°C lo que conduce a la formación del ácido metafosfórico, consistente en un polímero sólido vítreo cuya fórmula empírica es HPO_3 . Los polifosfatos de cadena abierta se denominan polimetafosfatos:



ion dipolime-
tafosfato
(pirosulfato)



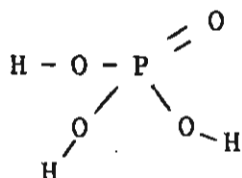
ión tripolifosfato



ión polimetafosfato

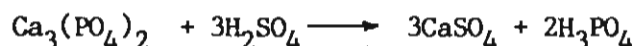
El polimetafosfato de sodio obtenido por tratamiento térmico del fosfato de sodio Na_2HPO_4 a 650°C permite obtener un producto vítreo (sal de Graham) soluble en agua, acomplejante del calcio el cual se emplea en la industria de los detergentes y en calderas para "ablandar" las aguas duras.

El más común de los ácidos fosfóricos es el ácido ortofosfórico.



Este ácido triprótido es fuerte solamente en su primera etapa de disociación, y son comunes las sales monosustituidas y bisustituidas.

El ácido ortofosfórico se produce en cantidades industriales por calentamiento de la fosforita con ácido sulfúrico concentrado:



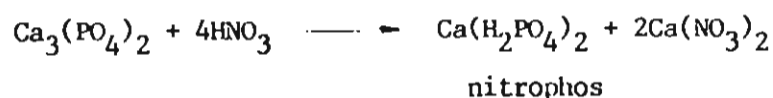
El ácido ortofosfórico consiste en un sólido cristalino ($t_{\text{fus}} = 142^\circ\text{C}$) y habitualmente se ofrece en el comercio como una solución acuosa al 85% de aspecto viscoso.

5. Abonos fosforados

El fósforo se presenta en la naturaleza fundamentalmente formando ortofosfatos, siendo el más abundante la roca fosfórica o fosforita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

que se emplea como materia prima para la fabricación de fertilizantes.

Entre ellos destacan el superfosfato simple u ordinario (superfosfato de cal), el superfosfato triple el nitrophos y el amofós:



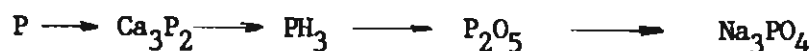
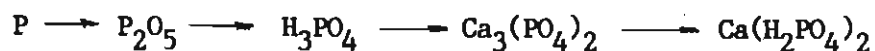
Otro fertilizante fosfatado conocido comercialmente como azofoska (nitrofoska) es una mezcla de amofos y KNO_3 .

6. Ejercicios

1. Justifique los estados de oxidación -3, +3 y +5 del fósforo.
2. Mencione algunos minerales de importancia comercial del fósforo.
3. ¿Qué importancia tiene el fósforo en las diferentes actividades del ser humano y en los procesos biológicos?
4. Describa los fundamentos en que se basa la obtención de fósforo a nivel industrial.
5. Escriba las ecuaciones balanceadas de las reacciones entre el fósforo y algunas sustancias simples.
6. El fósforo tiene la propiedad de reaccionar con ácido nítrico y con álcalis. Escriba las ecuaciones balanceadas.
7. ¿Qué medidas pueden tomarse en caso de quemaduras con fósforo?
8. ¿Son correctos los nombres trióxido y pentóxido de fósforo? Justifique su respuesta.
9. Escriba las ecuaciones balanceadas para preparar ácido pirofosfórico, ácido fosfórico, ácido ortofosforoso.
10. Algunos fosfatos se emplean en la industria de la panificación y detergentes. Justifique esta aseveración.
11. Escriba las ecuaciones balanceadas para la obtención de algunos fertilizantes de interés comercial.
12. ¿Cuáles son los anhídridos de los ácidos fosforosos y fosfóricos?
13. Los alótropos del fósforo más comunes son el fósforo blanco y el fósforo rojo. ¿Cuáles son las diferencias más sobresalientes entre ellos?



14. A una solución que contiene 9.8 gramos de H_3PO_4 se añade 4 gramos de hidróxido de sodio en solución. ¿Qué sal y en qué cantidad se forma?
15. Se requiere obtener hidrofosfato de bario, dihidrofosfato de bario y fosfato de bario. ¿Cuántos moles de hidróxido de bario se necesitan para tales objetivos?
16. ¿Qué porcentaje de P_2O_5 se calcula en el hidrofosfato y en el dihidrofosfato de bario?
17. El fósforo rojo se emplea para fabricar cerillos. Si el contenido de éste en la parte que se aplica en la "lija" es del 32%, ¿cuánto fosfato de calcio se necesitaría para extraer el fósforo y fabricar 15 kg de pasta?
18. La compañía Fertimex recibió 600 ton de fosforita con un 65% de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. ¿Cuánto dihidrofosfato de calcio puede producirse si el rendimiento en la producción es del 93%?
19. Escriba las ecuaciones balanceadas para la obtención de fosfina, pentóxido de fósforo, fosfuro de calcio y fosfato de calcio.
20. Escriba las reacciones para efectuar las transformaciones siguientes:



El carbono

El carbono

1. Generalidades

Es uno de los elementos más difundidos en la naturaleza. Su importancia es de tal magnitud que constituye el fundamento de toda materia viva.

El carbono se localiza en la atmósfera como bióxido de carbono. Además del carbón de piedra, petróleo, turba y otros combustibles fósiles, el carbono se localiza formando carbonatos de calcio o de magnesio en los minerales calcita, caliza, dolomita, mármol, greda. En forma libre se presenta en dos modificaciones alotrópicas: el diamante y el grafito. Se habla también de carbono amorfo que es en realidad agregados de grafito. El diamante se diferencia notoriamente del grafito. Aquel constituye una de las sustancias más duras, propiedad que se justifica por la compactación de sus átomos.

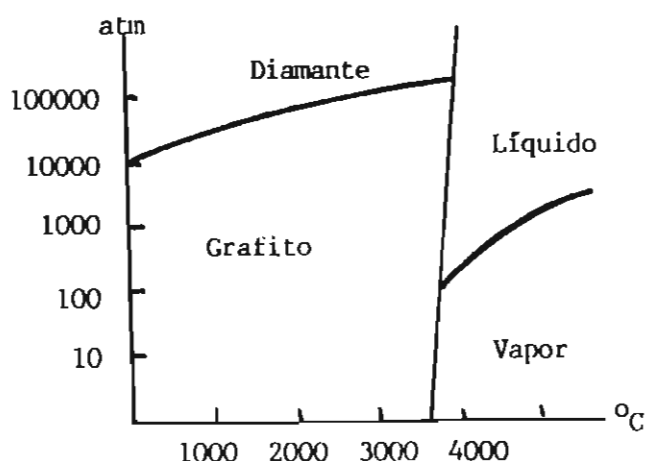


Fig. 1.1 Diagrama de estado del carbono

Los átomos de carbono se enlazan entre sí mediante orbitales híbridos sp^3 . La separación entre carbono y carbono (1.54\AA) en todos los

casos conduce a enlaces muy fuertes, lo que explica la gran dureza del diamante, su alto punto de fusión (3570°C) y la no conductancia de la electricidad aunque sí es buen conductor del calor y transparente a los rayos X.

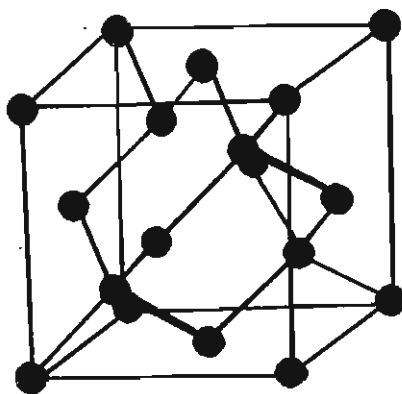


Fig. 1.2 Distribución de los átomos de carbono en el diamante

Los diamantes generalmente se presentan como cristales incoloros. Sin embargo existen algunos con ciertas tonalidades (desde negro, hasta verde, amarillo y azul) que dependen de las condiciones en que se formó el cristal o de las impurezas presentes.

Contrario al diamante, el grafito es blando, negro y resbaladizo. Su densidad 2.25g/cm^3 es bastante inferior a la del diamante. La estructura de grafito consiste en redes planas alternadas como se observa en la fig. 3. Los átomos de carbono se enlazan con otros en un mismo plano mediante orbitales hibridados sp^2 formando anillos de 6 miembros unidos entre sí. La distancia carbono carbono en cada

anillo es de 1.42 Å lo que habla de un enlace muy fuerte. Un cuarto orbital no hibridado de cada carbono se enlaza perpendicularmente con su vecino de otro plano. La debilidad de estos enlaces justifica la blandura y tacto resbaladizo de este elemento, propiedad que se emplea en la lubricación. La electroconductividad del grafito se explica también por la debilidad de enlaces C-C entre dos planos contiguos.

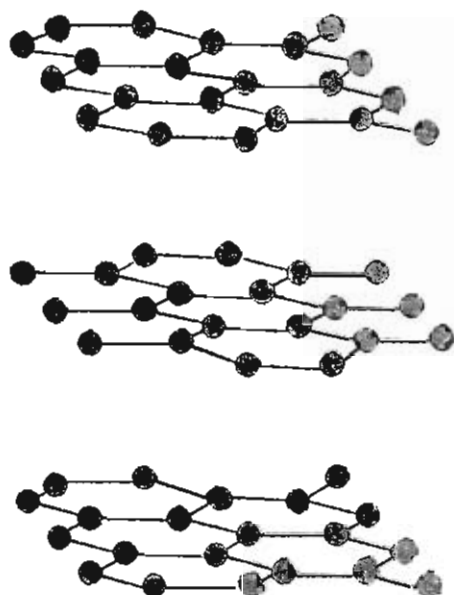


Fig. 1.3 Distribución de los átomos en el grafito

2. Propiedades químicas

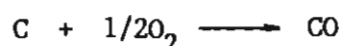
En condiciones ordinarias el carbono es prácticamente inerte, pero a altas temperaturas reacciona con la mayoría de los metales y no metales. El diamante y el grafito reaccionan sólo con oxígeno puro a 700-800°C. El carbón y el negro de humo reaccionan energéticamente con abundante oxígeno formándose bióxido de carbono:



En cambio la reacción $C + S_2 \longrightarrow CS_2$ es endotérmica

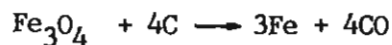
El sulfuro de carbono es un líquido incoloro, volátil. Por ser un excelente disolvente de grasas y alquitranes se le emplea para su extracción de productos naturales. Su uso se extiende también como plaguicida. La síntesis se efectúa pasando vapores de azufre por carbón al rojo.

En atmósfera escasa de oxígeno se forma monóxido de carbono:

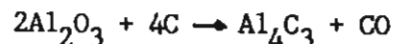
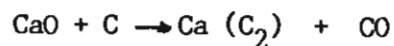


Con halógenos reacciona directamente sólo con el flúor. Los demás tetrahalogenuros se sintetizan indirectamente.

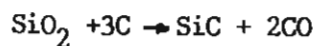
El carbono reacciona con los óxidos de algunos metales poco reactivos como los óxidos de fierro, de titanio, vanadio, cobalto, níquel, etc. propiedad que se emplea en la industria metalúrgica para extraer el metal:



El carbono reacciona con óxidos de metales más electropositivos (Al, metales alcalinos, alcalinotérreos,...) formándose lo que globalmente se conoce como "carburos" solubles en agua y ácidos..



El carbono es susceptible de reaccionar con óxidos de algunos no metales, tal es el caso del óxido de silicio SiO_2 que interactúa con ese elemento a altas temperaturas:



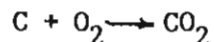
El agua, como vapor sobrecalentado, puede reaccionar con carbono al rojo produciéndose una mezcla gaseosa, llamada gas de agua.



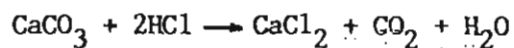
En todos los casos mencionados donde el carbono reacciona, se obtienen productos de interés industrial. El hidrógeno del gas de agua se destina a la síntesis de amoniaco; el carburo de silicio (por su gran dureza, químicamente y térmicamente estable) se emplea como abrasivo en la fabricación de asmeriles y lijas; el carburo de calcio se emplea como fuente de acetileno para soldadura y los gambusinos por la flama producida con la combustión de este último.

3 El bióxido de carbono y carbonatos

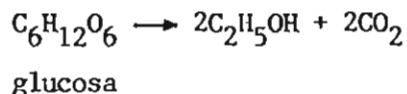
El bióxido de carbono es un gas incoloro con un ligero sabor ácido y olor singular. Es el producto final de la combustión del carbono:



Este gas puede prepararse en condiciones de laboratorio por descomposición del mármol con ácido clorhídrico:



A nivel industrial el bióxido de carbono se obtiene como subproducto de la fermentación del azúcar o del almidón en la producción de alcohol etílico y bebidas alcohólicas:



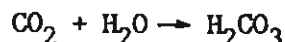
A 60 atmósferas puede comprimirse en líquido, el cual solidifica a presiones ordinarias a -78°C en forma de nieve. Esta masa comprimi

mida se evapora (sublima) lentamente, lo que permite utilizarlo como "hielo seco" como agente de refrigeración. El hielo seco se emplea en algunos países en explosivos para las minas de carbón colocado por encima del material explosivo, el hielo seco se evapora instantáneamente debido al calor de la explosión formándose un gran volumen de bióxido de carbono gaseoso. Con ello se amplía la superficie útil de la explosión y mejora la calidad del carbón desprendido; asimismo se evita la posibilidad de explosiones secundarias debidas a la presencia de gases inflamables en la mina.

El bióxido de carbono se emplea también como hielo seco para combatir la niebla en los aeropuertos. Esta nubosidad consiste en microgotas de agua. El hielo seco finamente fragmentado es dispersado sobre las nubes. Cada partícula cuya temperatura es de -80°C provoca la cristalización de las gotas de agua vecinas que al ir creciendo precipitan finalmente. Se calcula que para dispersar un kilómetro cúbico de niebla se necesitan sólo 200 g de hielo seco.

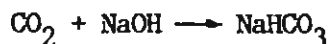
El CO_2 se emplea en extinguidores. La ventaja que ofrece es que al evaporarse no deja residuo.

El bióxido de carbono es relativamente soluble en agua (0.33 moles/l a presión atmosférica:

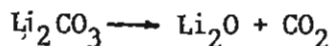
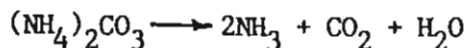


Con el incremento de la presión la solubilidad aumenta, propiedad empleada para fabricar bebidas gaseosas.

El ácido carbónico formado aproximadamente en un 0.4% del CO_2 disuelto puede formar carbonatos al reaccionar con bases. Por su carácter diprótico los carbonatos pueden ser mono y bisustituidos:



Aunque térmicamente son bastante estables, la mayoría de los carbonatos se descomponen formándose el bióxido de carbono:



Otros carbonatos pueden fundirse sin descomposición; tal es el caso del Na_2CO_3 y K_2CO_3 .

Los carbonatos de sodio, potasio y amonio son solubles en agua, mientras que los demás cationes forman sales insolubles: CaCO_3 , PbCO_3 , etc.

A diferencia de los carbonatos, todos los bicarbonatos son solubles en agua. La sal más importante es el bicarbonato de sodio NaHCO_3 cuyo uso es muy diverso.

A nivel doméstico es ampliamente conocido como antiácido estomacal, en el aseo dental y como agente limpiador. Ha sido popular también en extinguidores: la reacción entre el bicarbonato de sodio y el ácido sulfúrico produce bióxido de carbono



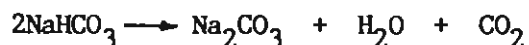
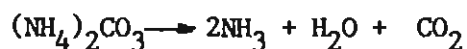
el cual impide el acceso de oxígeno al material en combustión e incluso conduce al descenso de la temperatura del material combustible a valores menores de su temperatura de inflamación.

El carbonato de sodio se emplea a gran escala en la fabricación del vidrio. El vidrio común se obtiene al mezclar arena (SiO_2) con carbonato de sodio y carbonato de calcio a 1500°C formándose así una

mezcla de $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Otros usos industriales del carbonato de sodio son la fabricación de jabones y producción de papel.

El carbonato de amonio y el bicarbonato de sodio se emplean en la industria panificadora, pues durante el horneado se descomponen formando un producto esponjado:

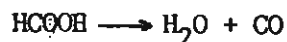


El carbonato de sodio producido le otorga al pan un sabor característico.

4. El monóxido de carbono

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro e insípido.

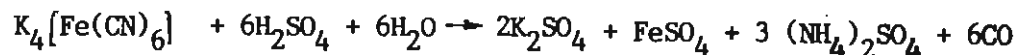
La síntesis en el laboratorio se realiza de manera sencilla vertiendo ácido fórmico concentrado sobre ácido sulfúrico concentrado caliente:



o bien por descomposición del ácido oxálico en presencia de ácido sulfúrico concentrado:



El bióxido de carbono y agua pueden ser separados en una trampa de hidróxido de bario. Otra alternativa de síntesis en el laboratorio es la siguiente:



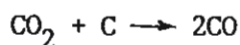
A nivel comercial el monóxido de carbono se prepara por reacción entre carbón al rojo y vapor de agua sobrecalentada (la mezcla obtenida: "gas de agua"):



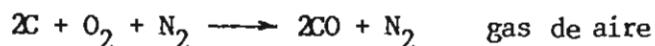
o bien por combustión incompleta de hidrocarburos:



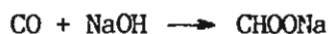
así como por reacción entre el bióxido de carbono y el carbono al rojo:



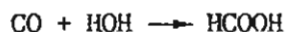
Este gas puede también producirse en grandes cantidades mediante la combustión deficiente del carbón de piedra. La reacción se efectúa con oxígeno del aire:



Este gas es poco soluble en agua y no reacciona en condiciones ordinarias ni con álcalis. Sin embargo a elevadas temperaturas y presiones es susceptible de formar formatos con el hidróxido de sodio:



o bien ácido fórmico con el agua:



En condiciones ordinarias el monóxido de carbono es prácticamente inerte. A elevadas temperaturas se comporta como reductor, propiedad que se emplea en la industria metalurgia e interviene también en reacciones de adición como ligando, formando carbonilos con muchos metales:



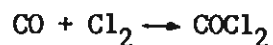
Esta reacción constituye el proceso Mond para obtener níquel de alta pureza, pues el carbonilo respectivo, consistente en un gas, se descompone a temperaturas cercanas a los 200°C recuperándose el metal.

El hecho de que el CO arde a 700°C desprendiéndose gran cantidad de calor (282 KJ/mol) se emplea este gas como combustible. La flama producida llega a los 2100°C.



El monóxido de carbono y los carbonilos son extraordinariamente venenosos. Al combinarse con la hemoglobina de la sangre bloquea el transporte del oxígeno hasta las células.

El monóxido de carbono reacciona con el cloro en presencia de carbón activado como catalizador



Por ser extremadamente venenoso, su alta densidad con respecto al aire y facilidad de obtención fue utilizado en la I Guerra Mundial como arma química. Por su gran reactividad se emplea en síntesis orgánica.

5. Otros óxidos del carbono

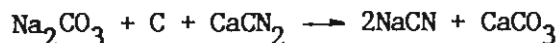
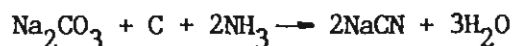
De poca importancia para los objetivos de esta obra son el subóxido de carbono C_3O_2 cuya molécula es lineal ($O=C=C=O$) y el compuesto triquiona C_6O_6 donde los carbonos forman un ciclo cada uno de los cuales se une a un oxígeno.

6. Compuestos de carbono y nitrógeno

Existen muchos compuestos de carbono con nitrógeno. Los que más resaltan son los cianuros y; su síntesis puede efectuarse a partir del cianuro de hidrógeno, que se prepara por reacción entre el monóxido de carbono y el amoníaco a presión empleando bióxido de torio ThO_2 como catalizador a $500^\circ C$:



o bien por reducción de carbonatos con carbón:



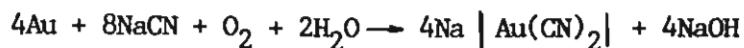
En el laboratorio puede obtenerse fácilmente por calentamiento de una mezcla de H_2SO_4 y $NaCN$:



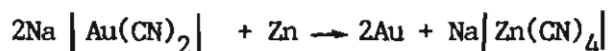
El HCN es un líquido incoloro volátil en extremo venenoso, soluble en agua en cualquier proporción. Los enlaces $Fe-CN$ en la hemoglobina son tan fuertes que la inutilizan para transportar oxígeno. Se le ha utilizado en cámaras de gas para exterminio y ejecuciones:



El cianuro de hidrógeno se emplea en síntesis orgánica; el cianuro de sodio en la extracción de oro y plata. El mineral pulverizado se trata con una solución de cianuro de sodio burbujeando oxígeno del aire:

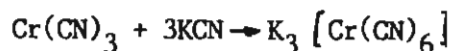


Después de separada la fase líquida, ésta es tratada con zinc:

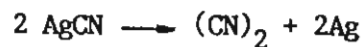


Reacciones similares se efectúan con la plata.

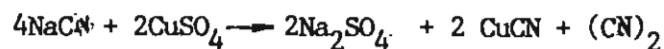
Los iones cianuro tienen la particularidad de comportarse como magníficos ligandos con elementos de transición d para formar un extenso grupo de compuestos de coordinación. Los cianuros de metales alcalinos y alcalinotérreos son en lo general solubles; en cambio, los de otros metales menos activos son insolubles:



Otro compuesto de carbono y nitrógeno es el dicianógeno $(\text{CN})_2$ que consiste en un gas venenoso incoloro. Su síntesis puede efectuarse calentando cianuro de plata a 350°C :



o bien por la reacción:



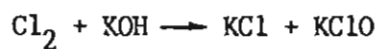
Este gas se encuentra siempre presente en el humo de tabaco.

Al igual que los halógenos, se hidroliza:

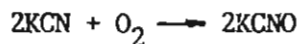


Otro tipo de compuestos con el enlace carbono-nitrógeno lo constituyen los cianatos y tiocianatos.

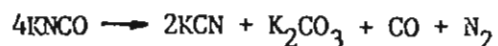
Los cianatos pueden prepararse con dicianógeno y álcali por una reacción análoga a la que transcurre entre halógeno y álcali:



También puede sintetizarse por oxidación del cianuro de potasio con oxígeno del aire o bióxido de plomo:



Los cianatos son poco estables, se descomponen paulatinamente en el agua o térmicamente:



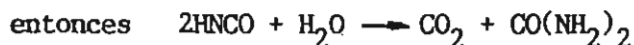
El ácido ciánico es un ácido débil y se conocen dos formas tautoméricas:



predominando la primera de ellas. En medio acuoso diluido se descom
pone rápidamente:



Pero como $\text{NH}_3 + \text{HNCO} \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ urea



Un compuesto similar es el ácido $\text{H}-\text{C}=\text{N}=\text{O}$

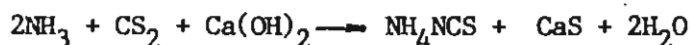
Tanto las sales del ácido ciánico como del ácido HCNO reciben el nombre genérico de fulminatos los cuales son poco estables en esta
do libre. El fulminato de mercurio $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ se descompone explosiva
mente con el choque, de ahí su uso como detonador. El fulminante de
los cartuchos contiene un 25% de sal de mercurio, 50% de clorato de
potasio y 25% de trióxido de antimonio. La sal de potasio del áci-
do tiociánico HNCS se prepara fácilmente por reacción entre el cia-
nuro de potasio y azufre ya sea en medio anhidro o acuoso:



y aun mejor, empleando polisulfuro de amonio:



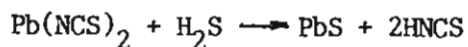
La sal de amonio se puede preparar a 110°C bajo presión entre una
solución concentrada de amoníaco con bisulfuro de carbono y cal apa
gada:



Los tiocanatos se comportan de manera análoga a los cloruros.

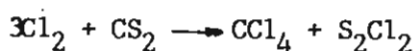
El ácido HNCS es un líquido oleaginoso incoloro, estable a bajas

temperaturas ($\leq -90^{\circ}\text{C}$) o en solución acuosa diluida. Sus sales, en su mayoría incoloras, son solubles en agua y generalmente estables. Su preparación se efectúa en caliente por la reacción:



7. Tetrahalogenuros de carbono

De los tetrahalogenuros de carbono (CX_4) el tetracloruro de carbono goza de gran ínteres comercial. Su preparación se efectúa por reacción del cloro con sulfuro de carbono y de acuerdo al catalizador la reacción puede ser:



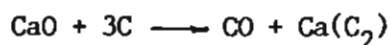
Sus propiedades peculiares le han permitido utilizarlo en diversas actividades. Es un excelente disolvente de las grasas y aceites por lo cual ha tenido aplicación como agente limpiador en seco. Por su alta densidad, por ser incombustible y no conductor de la electricidad se ha empleado en extinción de incendios. Sin embargo su alta toxicidad le ha impedido continuar con estas tareas al ser prohibido su uso.

8. Carburos

Los carburos son compuestos formados por carbono y un elemento metálico o no metálico. Estos pueden prepararse a altas temperaturas por reacción de los elementos constituyentes. La preparación se efectúa de manera más conveniente por reacción del óxido metálico con carbono al rojo:

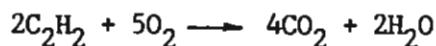


metanuro de aluminio



acetiluro de calcio

El carburo (acetiluro) de calcio es una fuente importante de acetileno que se emplea a su vez como reactivo en síntesis orgánica y en soldadura autógena y corte de metales, pues en la combustión se producen temperaturas hasta de 3000°C.



Los acetiluros de metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto el de berilio) reaccionan con el agua o ácidos formándose acetileno:



Otros carburos también solubles en agua o ácidos diluidos producen metano (Al_4C_3 y Be_2C) o una mezcla de productos (Mn_3C):



A diferencia de los carburos salinos o iónicos ya mencionados, existen los llamados carburos intersticiales. Estos se caracterizan porque los átomos de carbono se colocan en los intersticios de la red cristalina de los metales de transición formándose compuestos no estequiométricos. Estos compuestos son indiferentes al agua y ácidos diluidos. Algunas fórmulas idealizadas son: Cr_3C_2 , Mo_2C , W_2C .

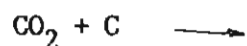
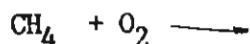
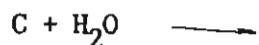
En los casos de Mn_3C , Fe_3C y Ni_3C pueden considerarse intermedios entre iónicos e intersticiales. Muchos de estos compuestos tienen altas temperaturas de fusión ($3000 - 4000^\circ\text{C}$) y son electroconductores.

Los carburos llamados moleculares existen como macromoléculas con enlaces covalentes. Son extremadamente duros (SiC , B_4C) y se les emplea en la fabricación de abrasivos.

9. Ejercicios

1. Señale las fuentes de carbón más importantes para fines industriales.
2. Señale algunos minerales importantes que contengan carbono en su composición.
3. ¿Qué diferencias estructurales existen entre el grafito y el diamante?
4. ¿Cuáles son las propiedades físicas más sobresalientes del grafito y del diamante?
5. Señale algunos usos importantes del grafito y del diamante.
6. El carbono es, en condiciones ordinarias, prácticamente inerte. Sin embargo, a altas temperaturas reacciona con oxígeno, azufre, óxidos metálicos y no metálicos, agua, etc. Escriba las reacciones balanceadas respectivas.
7. Algunos compuestos de carbono son de gran utilidad, como los óxidos de carbono, el carburo de calcio, el bisulfuro de carbono, carburo de silicio, mármol, acetileno, etc., etc. Indique con más detalle los usos específicos de estos y otros compuestos del carbono.
8. Escriba las ecuaciones balanceadas de las siguientes reacciones.
$$\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$$
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
$$\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$$
9. El monóxido de carbono y el cianuro de potasio son compuestos muy venenosos. Explique en qué consiste su toxicidad.
10. El monóxido de carbono tiene gran importancia en la industria metalúrgica. Justifique esta aseveración.

11. El monóxido de carbono puede prepararse por diferentes vías. Escriba las ecuaciones balanceadas de las siguientes reacciones y las condiciones en que se efectúan:



12. Algunos compuestos tóxicos de carbono se han empleado durante las grandes guerras. Escriba los nombres y fórmulas de algunos de ellos, así como sus métodos de obtención.
13. El cianuro de hidrógeno y sus sales de sodio y potasio, además de emplearse en síntesis orgánica, tienen gran aplicación en la extracción de oro y plata. Escriba las ecuaciones balanceadas.
14. El cianuro de hidrógeno y sus sales se preparan en grandes cantidades a nivel industrial. Señale las reacciones más factibles para este propósito.
15. El dicianógeno tiene un comportamiento químico, similar a los halógenos. Escriba las ecuaciones químicas entre el dicianógeno e hidróxido de sodio.
16. El fulminato de mercurio ha tenido gran aplicación en la industria militar. Justifique esta aseveración.
17. El acetiluro de calcio y el metanuro de aluminio son carburos fácilmente degradables en agua o en ácidos. Escriba las ecuaciones respectivas, hecho que justifica los nombres de esos compuestos.
18. Por su dureza y estabilidad, algunos carburos se emplean como abrasivos. Cite ejemplos.

Bibliografía

- Química Inorgánica Moderna
G.F. Liptrot.
Ed. CECSA, 1980
- Química Inorgánica
E. Gutiérrez Rios
Ed. Reverté, 1978
- Química
Ch. E. Mortimer
Ed. Iberoamérica, 1985
- Tratado de Química Inorgánica
M. Bargalló
Ed. Porrúa, S.A., 1962
- Química General
K.W. Witten, K.D. Gailey
Ed. Interamericana, 1985
- Fundamentos de Tecnología Química
D.A. Epshtein
Ed. Mir, 1970
- Química en la Industria
D.A. Epshtein
Ed. Mir, 1977
- Química. Los elementos y sus reacciones
E. Hutchinson
Ed. Reverté, 1968
- Química de los elementos no metálicos
E. Sherwin, G.J. Weston
Ed. Alhambra, S.A., 1969

- Principios de Química Inorgánica
G.S. Manku
Ed. Mc Graw Hill, 1989
- Populiárnaya Khimiya Khimícheskix elementov
I.V. Petrianov-Sokolov
Ed. Nauka (URSS), 1977
- Osnovi obshei khimii
B.V. Nekrasov
Ed. Khimiya (URSS), 1974
- Manual de Química
D.R. Summers
Grupo Ed. Iberoamérica, 1985
- Concise Inorganic Chemistry
J.D. Lee
Ed. Van Nostrand, 1969
- Inorganic Chemistry
J.H. White
University of London Press Ltd., 1962

***El nitrógeno, el fósforo
y el carbono***

Se terminó de	La edición
imprimir en el mes de	estuvo a cargo
mayo del año 2004	de la Sección de
en los talleres de la	Producción y
Sección de Impresión	Distribución Editoriales
y Reproducción de la	Se imprimieron
Universidad Autónoma Metropolitana	100 ejemplares más
Unidad Azcapotzalco	sobrantes para reposición.





30 AÑOS

...transformando el diálogo por la razón

NITROGENO EL FOSFORO Y EL CARBONO

ESTRADA

* SECCION DE IMPRESION

05260



\$ 11.00

\$ 11.00

ISBN: 970-654-848-3



978-97065-48481

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Centro de la Ciudad



Division de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales